

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-050033
 (43)Date of publication of application : 23.02.2001

(51)Int.Cl. F01N 3/08
 F01N 3/10
 F01N 3/24
 F01N 3/28
 F02D 41/04

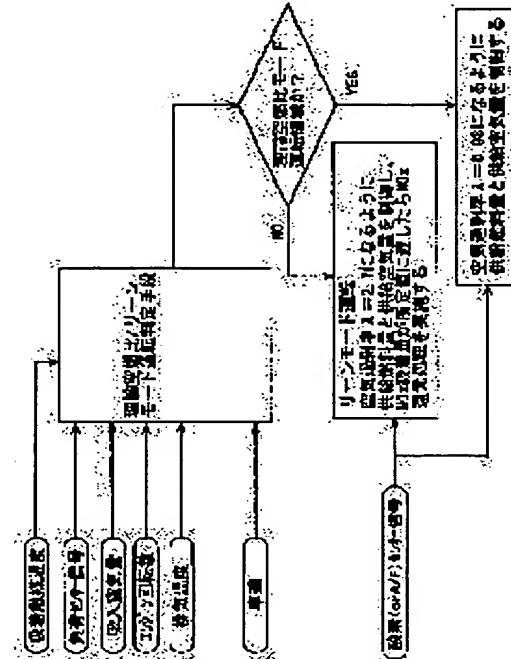
(21)Application number : 11-224911 (71)Applicant : HITACHI LTD
 (22)Date of filing : 09.08.1999 (72)Inventor : MANAKA TOSHIO

(54) EXHAUST EMISSION CONTROL SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce NOx emission to zero as much as possible, which is generated abruptly during a transient period when an internal combustion engine is operated with a stoichiometric air-fuel ratio.

SOLUTION: A NOx adsorption catalyst is disposed in an exhaust gas passage. When an engine is operated with a stoichiometric air-fuel ratio, a ratio is set by control to be slightly richer than the stoichiometric air-fuel ratio (an excess air ratio λ ranging from 0.97 to 1). Accordingly, since NOx generated abruptly during a transient period, when the engine is operated with the stoichiometric air-fuel ratio, is adsorbed and reduced by the NOx adsorption catalyst efficiently, an amount of NOx emission is reduced significantly.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.07.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-50033

(P2001-50033A)

(43)公開日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト(参考)
F 01 N 3/08		F 01 N 3/08	A 3 G 0 9 1
3/10		3/10	A 3 G 3 0 1
3/24		3/24	R
3/28	3 0 1	3/28	3 0 1 C
F 02 D 41/04	3 0 5	F 02 D 41/04	3 0 5 A

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平11-224911

(22)出願日 平成11年8月9日 (1999.8.9)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 間中 敏雄

茨城県ひたちなか市大字高場2520番地 株

式会社日立製作所自動車機器グループ内

(74)代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排気浄化制御装置

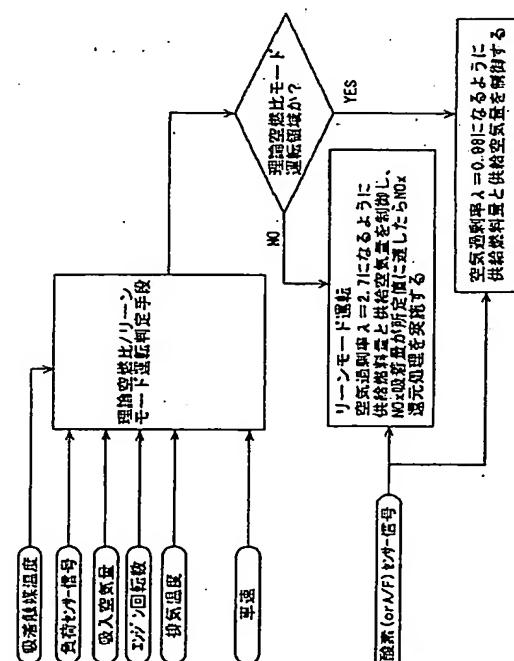
(57)【要約】

【課題】内燃機関の理論空燃比モード運転時の過渡運転時に発生するスパイク状のNO_x排出を限りなくゼロまで低減する。

【解決手段】排ガス流路にNO_x吸着触媒を設け、理論空燃比モード運転時、理論空燃比より若干濃い値(空気過剰率λ 0.97から1の範囲)に制御する。

【効果】理論空燃比モード運転時、過渡運転時にスパイク状に発生したNO_xがNO_x吸着触媒により効率よく吸着、還元されるため、NO_x排出量が著しく低減される。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態でNO_xを化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着したNO_xを接触還元するNO_x吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上にNO_xを化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNO_xを還元剤と接触反応させてN₂に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置において、理論空燃比運転モード時は内燃機関から排出される排ガスの空気過剰率 λ が1以下（理論空燃比を含む濃い混合気）になるように機関の燃料供給量と空気供給量を制御することを特徴とする排気浄化制御装置。

【請求項2】少なくともカリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含むNO_x吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上にNO_xを化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNO_xを還元剤と接触反応させてN₂に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置において、

理論空燃比運転モード時は内燃機関から排出される排ガスの空気過剰率 λ が1以下（理論空燃比を含む濃い混合気）になるように機関の燃料供給量と空気供給量を制御することを特徴とする排気浄化制御装置。

【請求項3】少なくともカリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含むNO_x吸着触媒を排ガス流路に配置し、酸化還元化学量論関係においてHC等の還元剤に対してO₂等の酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒表面及び表面近傍にNO_xを化学結合により捕捉し、次に酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくり、吸着触媒に捕捉されたNO_xを還元剤と接触反応させてN₂に還元して無害化する内燃機関の排ガス浄化装置において、

理論空燃比運転モード時は内燃機関から排出される排ガスの空気過剰率 λ が1以下（理論空燃比を含む濃い混合気）になるように機関の燃料供給量と空気供給量を制御することを特徴とする排気浄化制御装置。

【請求項4】請求項1又は2において、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる少なくとも一種とセリウム等からなる希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラジウム等からなる貴金属から選ばれる少なくとも一種と、チタン及びシリコンから選ばれる少なくとも一種の元素を含む、金属および金属酸化物（もしくは複合酸化物）からなる組成物、該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物を吸着触媒として用いた排気浄化制御装置。

を含む、金属および金属酸化物（もしくは複合酸化物）からなる組成物もしくは該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物を吸着触媒として用いた排気浄化制御装置。

【請求項5】請求項1又は2において、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる少なくとも一種と、セリウム等からなる希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラジウム等からなる貴金属から選ばれる少なくとも一種と、チタン及びシリコンから選ばれる少なくとも一種の元素を含む、金属および金属酸化物（もしくは複合酸化物）からなる組成物、該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物を吸着触媒として用いた排気浄化制御装置。

【請求項6】請求項1から5の何れかにおいて、NO_x吸着触媒の上流または下流に設けた排気センサ信号に基づいて、内燃機関から排出される排ガスの空気過剰率 λ が1以下（理論空燃比を含む濃い混合気）になるように機関の燃料供給量と空気供給量を制御することを特徴とする排気浄化制御装置。

【請求項7】請求項1から6の何れかにおいて、理論空燃比運転モード時の内燃機関から排出される排ガスの空気過剰率 λ の平均的な値が0.97から1の間であることを特徴とする排気浄化制御装置。

【請求項8】請求項1から6の何れかにおいて、理論空燃比運転モード時の内燃機関から排出される排ガスの空気過剰率 λ が0.97から1の値を中心にして所定の変動幅、所定の周波数で変動するように制御することを特徴とする排気浄化制御装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車等の内燃機関から排出される排気ガスを浄化する装置に係わり、特に理論空燃比と希薄空燃比（リーンバーン）で運転可能な内燃機関を搭載した自動車から排出される排ガスの浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車等の内燃機関から排出される排ガスに含まれる、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC:Hydrocarbon)、窒素酸化物(NO_x)等は大気汚染物質として種々の問題を生起する。そこで、従来より、これらの排出量低減には多大の努力が払われ、内燃機関の燃焼方法の改善による発生量の低減に加え、排出された排ガスを触媒等を利用して浄化する方法の開発が進められ、着実な成果を挙げてきた。ガソリンエンジン車に関しては、三元触媒なるPt, Rhを活性の主成分とし、HC及びCOの酸化とNO_xの還元を同時に実行して無害化する触媒を用いる方法が主流となっている。

【0003】ところで、三元触媒はその特性から、ウイ

ンドウと称される理論空気燃料比近傍で燃焼させて生成した排ガスにしか効果的に作用しない。そこで従来は、空燃比は自動車の運転状況に応じて変動するものの変動範囲は原則として理論空燃料（ガソリンの場合A（空気の重量）／F（燃料の重量）=約14.7；以下本明細書では理論空燃比をA／F=14.7で代表させるが燃料種によりこの数値は変る。）近傍に調節されてきた。しかし、理論空燃比より希薄（リーン）な空燃比でエンジンを運転できると燃費を向上させることができることから、リーンバーン燃焼技術の開発が進められ、最近では空燃比18以上のリーン域で内燃機関を燃焼させる自動車が珍しくない。しかし前述の様に現用三元触媒でリーンバーン排気の浄化を行わせるとHC、COの酸化浄化は行えるもののNOxを効果的に還元浄化することはできない。したがって、リーンバーン方式の大型車への適用、リーンバーン燃焼時間の拡大（リーンバーン方式の適用運転域の拡大）を進めるには、リーンバーン対応排ガス浄化技術が必要となる。そこでリーンバーン対応排気浄化技術、すなわち酸素（O₂）が多量に含まれる排ガス中のHC、NO、NOxを浄化する技術の開発、特にNOxを浄化する技術の開発が精力的に進められている。

【0004】特開昭63-61708号では、リーンバーン排ガスの上流にHCを供給し、排ガス中のO₂濃度を触媒が有効に機能する濃度域まで低め触媒の能力を引き出す方法が提案されている。

【0005】特開昭62-97630号、特開昭62-106826号、特開昭62-117620号では排ガス中のNOxを（NOは酸化して吸収され易いNO₂に変換した後）NOx吸収能を有する触媒と接触させて吸収除去し、吸収効率が低下した時点で排ガスの通過を止めてH₂、メタン・ガソリン等のHC、等の還元剤を用いて蓄積されたNOxを還元除去し、触媒のNOx吸収能を再生する方法が示されている。

【0006】また、PCT/JP92/01279及びPCT/JP92/01330には、排ガスがリーンの時にNOxを吸収し排ガス中の酸素濃度を低下させると吸収したNOxを放出するNOx吸収剤を排気通路に設置し、排気ガスがリーンのときにNOxを吸収させ、吸収させたNOxをNOx吸収剤に流入する排ガス中のO₂濃度を低下せしめて放出させる、排気浄化装置が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】特開昭63-61708号において触媒が機能する空燃比である（A／F）14.7程度に相当する排ガスの組成（O₂濃度約0.5%程度）を達成するには多量のHCが必要となる。同発明のプロバイガスの利用は有効であるものの、内燃機関運転中の排ガスを処理するに十分な量ではない。燃料を投入することも技術的には不可能ではないが、リーンバーン方式

で節減した燃費を低下させる結果となる。また、特開昭62-97630号、特開昭62-106826号、特開昭62-117620号では、NOx吸収剤の再生にあたり排ガスの流通を停止してHC等の還元剤をNOx吸収剤に接触させるため、還元剤の排ガス中のO₂による燃焼消費が大幅に抑制されて還元剤の使用量が激減する。しかし、NOx吸収剤を2つ設け、且つ、排ガスをこれらに交互に流通させるための排気切り替え機構が必要で、排気処理装置の構造が複雑になることは否定できない。

【0008】さらに、PCT/JP92/01279及びPCT/JP92/01330では、排ガスを常時NOx吸収剤に流通させておき、排ガスがリーンの時にNOxを吸収させ、排ガス中のO₂濃度を低下させて吸収したNOxを放出させて吸収剤を再生するため、排ガス流の切り替えは不要で、上記方式の問題点は解消する。しかし、排ガスがリーンのときにNOxを吸収し排ガス中のO₂濃度が低下せしめられたときにNOxを放出できる材料の適用が前提となる。この材料の場合、NOxの吸収と放出を行うことは必然的に吸収剤の結晶構造の周期的な変化を繰り返すこととなり、耐久性に対する慎重な配慮が必要となる。また、放出NOxの処理が必要であり大量に放出される場合には三元触媒による後処理も考慮する必要が生じる。

【0009】以上の従来技術ではNOx触媒の特性を活かした理論空燃比モード運転時の空燃比制御について考慮されていないために、理論空燃比モード運転時のNOx浄化が不十分だった。

【0010】本発明は、上記従来技術の問題点に鑑み、理論空燃比モード運転時でもNOx触媒の特性を活かした空燃比に制御する排気浄化制御装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明では、理論空燃比モード運転時の排ガス濃度を、吸着されたNOxを還元できる理論空燃比より若干濃く（空気過剰率10.97から1の範囲）する。これにより理論空燃比モード運転時のNOx浄化率を著しく高めることができる。本発明に使用されるNOx吸着触媒では、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態でNOxを化学吸着し、酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態で吸着したNOxを接触還元するNOx吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくりて吸着触媒上にNOxを化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNOxを還元剤と接触反応させてN₂に還元して無害化する。

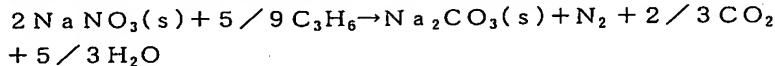
【0012】ここで吸着触媒は、NOx等の物質を吸着する能力を持ち同時に触媒機能を持つ材料を指す。本発明では、NOxを吸着して捕捉する能力とNOxを接触

的に還元する能力及びHC, CO等を接触的に酸化する能力を持つ材料を指す。

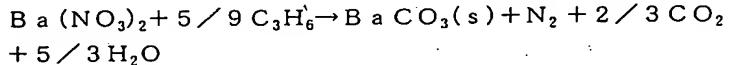
【0013】また、酸化剤はO₂, NO, NO₂等で主として酸素である。還元剤は、内燃機関に供されたHC, 燃焼過程で生成するその派生物としてHC(含む含酸素炭化水素), CO, H₂等、さらには、後述の還元成分として排ガス中に添加されるHC等の還元性物質である。

【0014】前述のように、リーン排ガスとNO_xを窒素にまで還元するための還元剤としてのHC, CO; H₂等とを接触させるとこれらは排ガス中の酸化剤としてのO₂と燃焼反応を起こす。NO_x(NO及びNO₂)もこれらと反応して窒素に還元される。通常は両反応が平行して進行するため酸素の共存下では還元剤の利用率が低い。特に反応温度が(触媒材料にも依るが)500℃以上の高温では後者の割合がかなり大きくなる。そこで、NO_xを吸着触媒で排ガスから分離し(少なくとも排ガス中のO₂から分離し)しかる後に還元剤と接触反応させることによりNO_xのN₂への還元を効果的に行なうことが可能となる。本発明では、NO_x吸着触媒によりリーン排ガス中のNO_xを吸着除去することにより排ガス中のNO_xをO₂から分離する。

【0015】本発明に用いられるNO_x吸着触媒においては、次に、排ガス中の酸化剤(O₂, NO_x等)と還元



$$[-\Delta H = 873 \text{ kJule/mole}]$$



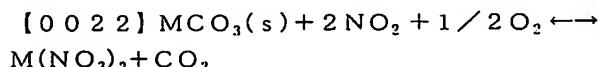
$$[-\Delta H = 751 \text{ kJule/mole}]$$

ここに、s: 固体 g: 気体

吸着種の熱力学量には相当する固体の値を用いた。

【0020】ちなみにC₃H₆5/9moleの燃焼熱は1070kJuleであり、上記各反応はHCの燃焼熱に匹敵する発熱量である。当然のことながらこの発熱は接触する排ガスに伝えられ吸着触媒表面の局部的な温度上昇は抑制される。

【0021】NO_xの捕捉剤がNO_x吸収剤の場合、吸収剤のバルク内に捕捉されたNO_xも還元されるため発熱量は大きくなり、排ガスへの伝達には限度があるため吸収剤の温度上昇をもたらす。この発熱は下式に示す吸収反応の平衡を放出側にずらす(左側が放出、右側が吸収)。

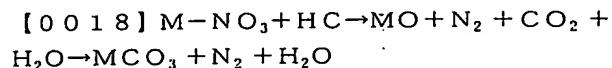


放出したNO_xを速やかに還元して装置外へ排出される排ガス中のNO_x濃度を低減すべく還元剤の濃度を高めても、気相においてはNO₂とHCの反応はあまり進まない。したがって、還元剤の增量でNO_x放出量を十分に減ずることができない可能性がある。また、NO_x吸

剤(HC, CO, H₂等)で構成される酸化還元系において還元剤が同量かもしくは卓越する状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNO_xをHC等の還元剤と接触反応させてN₂に還元する。

【0016】ところで排ガス中のNO_xはほぼNOとNO₂からなる。NO₂はNOに比べて反応性に富む。したがってNO₂の吸着除去と還元はNOよりも容易である。したがってNOをNO₂に酸化すれば排ガス中のNO_xの吸着除去と還元が容易となる。本発明はリーン排ガス中のNO_xを共存するO₂によりNO₂に酸化し除去する方法、そのための酸化手段例えは吸着触媒にNO酸化機能を持たせることをも包含するものである。

【0017】本発明のNO_x吸着触媒における、化学吸着したNO_xの還元反応はおおよそ以下の反応式で記述できる。



ここに、Mは金属元素

(還元生成物にMCO₃を採用した理由は後述する)

上記の反応は発熱反応である。金属Mとしてアルカリ金属とアルカリ土類金属を取り上げ、それぞれNa及びBaを代表させて反応熱を評価すると標準状態(1気圧, 25℃)では以下となる。

【0019】

収量が少ない段階で還元反応による操作を行うことも考えられるが、NO_x吸収剤の再生頻度が増し、燃費向上効果を抑制することになる。

【0023】本発明に用いられる吸着触媒は、その表面近傍でのみNO_xを捕捉するため発熱の絶対量としては少なく、且つ速やかに排ガスに伝達されるため吸着触媒の温度上昇は少ない。したがって一旦捕捉したNO_xの放出を防止することができる。

【0024】本発明に用いられるNO_x吸着触媒は、NO_xをその表面で化学吸着により捕捉しNO_xの還元に際しての発熱反応でNO_xの放出を生起しない材料として特徴付けられる。また、本発明に用いられるNO_x吸着触媒は、NO_xをその表面で化学吸着によりもしくは表面近傍で化学結合により捕捉し、NO_xの還元に際しての発熱反応でNO_xの放出を生起しない材料として特徴付けられる。

【0025】本出願人は、少なくともカリウム(K), ナトリウム(Na), マグネシウム(Mg), ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含むNO_x吸着触媒で

上記特徴を実現し得ることを見出している。

【0026】本発明が適用される内燃機関の排ガス浄化装置は、少なくともカリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含むNO_x吸着触媒を排ガス流路に配置し、排ガス中の各成分間の酸化還元化学量論関係において還元剤に対して酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒上にNO_xを化学吸着させ、次に酸化剤に対し還元剤が同量以上の状態をつくり、吸着触媒上に吸着したNO_xを還元剤と接触反応させてN₂に還元して無害化する。

【0027】また、本発明が適用される内燃機関の排ガス浄化装置は、少なくともカリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる一種以上の元素を成分の一部として含むNO_x吸着触媒を排ガス流路に配置し、酸化還元化学量論関係においてHC等の還元剤に対してO₂等の酸化剤が多い状態をつくって吸着触媒表面及び表面近傍にNO_xを化学結合により捕捉し、次に酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態をつくり、吸着触媒に捕捉されたNO_xを還元剤と接触反応させてN₂に還元して無害化する。

【0028】本発明に用いられるNO_x吸着触媒としては特に以下が好適に適用できる。

【0029】カリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)から選ばれる少なくとも一種と、セリウム等からなる希土類から選ばれる少なくとも一種と、白金、ロジウム、パラジウム等からなる貴金属から選ばれる少なくとも一種の元素を含む、金属および金属酸化物(もしくは複合酸化物)からなる組成物、該組成物を多孔質耐熱性金属酸化物に担持してなる組成物。本組成物は、優れたNO_x吸着能に加え優れた耐SO_x性を有する。

【0030】本発明における、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態は以下の方法で作ることができる。

【0031】内燃機関における燃焼条件を理論空燃比もしくは燃料過剰(リッチ)とする。また、リーンバーン排ガスに還元剤を添加する。

【0032】前者は以下の方法で達成することができる。

【0033】排気ダクトに設けられた酸素濃度センサー出力及び吸気流量センサー出力等に応じて燃料噴射量を制御する方法。本法では、複数の気筒の一部を燃料過剰とし残部を燃料不足とし、全気筒からの混合排ガス中の成分が酸化還元化学量論関係において酸化剤に対して還元剤が同量かもしくは多い状態をつくる方法をも含む。

【0034】後者は以下の各方法で達成することができ

る。

【0035】排ガス流の吸着触媒上流に還元剤を投入する方法。還元剤には内燃機関の燃料としてのガソリン、軽油、灯油、天然ガス、これらの改質物、水素、アルコール類、アンモニア等が適用できる。

【0036】プローバイガス及びキャニスターーパージガスを吸着触媒上流に導きこれらに含まれる炭化水素等の還元剤を投入することも有効である。燃料直噴式内燃機関においては、排気行程で燃料を噴射し還元剤としての燃料を投入することが有効である。

【0037】本発明に用いられる吸着触媒は、各種の形状で適用することができる。コーチェライト、ステンレス等の金属材料からなるハニカム状構造体に吸着触媒成分をコーティングして得られるハニカム形状を始めとし、ペレット状、板状、粒状、粉末として適用できる。

【0038】本発明における、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態を作るタイミングは以下の各方法によることができる。

【0039】(1) ECU(Engine Control Unit)で決定される空燃比設定信号、エンジン回転数信号、吸入空気量信号、吸気管圧力信号、速度信号、スロットル開度、排ガス温度等からリーン運転時におけるNO_x排出量を推定し、その積算値が所定の設定値を超えたとき。

【0040】(2) 排気流路の吸着触媒上流または後流に置かれた酸素センサー(もしくはA/Fセンサー)の信号により累積酸素量を検出し累積酸素量が所定の量を超えたとき。その変形態様として、リーン運転時の累積酸素量が所定の量を超えたとき。

【0041】(3) 排気流路の吸着触媒上流に置かれたNO_xセンサー信号により累積NO_x量を算出し、リーン運転時における累積NO_x量が所定の量を超えたとき。

【0042】(4) 排気流路の吸着触媒後流に置かれたNO_xセンサーの信号によりリーン運転時におけるNO_x濃度を検出し、NO_x濃度が所定濃度を超えたとき。または吸着触媒の上流、下流の両方に置かれたNO_xセンサーの信号により、NO_x浄化率を求め、そのNO_x浄化率が所定値以下になったとき。

【0043】(5) NO_x吸着触媒に吸着されたNO_x吸着量、排気温度、該吸着触媒の温度、硫黄被毒量、車の走行距離、触媒の劣化度、空燃比、未燃炭化水素の濃度、触媒前のNO_x濃度、ストイキ(理論空燃比)またはリッチ運転からリーン運転に変化した時からのリーン運転経過時間、内燃機関の回転数、該機関の負荷、吸入空気量、排ガス量のいずれかひとつ以上の状態量からNO_x吸着触媒のNO_x浄化率を推定し、その推定されたNO_x浄化率が所定値以下になったとき。

【0044】本発明における、酸化剤に対し還元剤が同量かもしくは多い状態を維持する時間もしくは維持すべく投入する還元剤量は、前述のごとく、予め吸着触媒の

特性、内燃機関の諸元と特性等を考慮して決めることができるが、これらは、燃料噴射弁からシリンダに供給する噴射量を増加したり、内燃機関の膨張行程中に筒内噴射したり、排気管内に燃料を供給することで実現できる。また、理論空燃比モード運転しか行わない場合でも理論空燃比より若干濃い値(空気過剩率λ 0.97から1の範囲)に制御することにより、過渡運転時のスパイク状に発生したNO_xがNO_x触媒により効率よく吸着、還元されるため、NO_x排出量が著しく低減される。

【0045】

【発明の実施の形態】本発明の具体的実施態様を挙げて本発明を詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施態様及び実施例に限定されるものではなく、その思想範囲において各種の実施態様があることは言うまでもない。

【0046】【吸着触媒】本発明の方法による吸着触媒の特性について説明する。アルカリ金属としてNaを含むN-N9とKを含むN-K9の特性は次の様である。

【0047】《吸着触媒調製法》吸着触媒N-N9を以下の方法で得た。

【0048】アルミナ粉末とベーマイトを硝酸邂逅して得たバインダーとしてのアルミナゾルを混合し硝酸酸性アルミナスラリーを得た。該コーティング液にハニカムを浸漬した後速やかに引き上げ、セル内に閉塞した液をエアーブローして除去した後、乾燥、続いて450℃で焼成した。この操作を繰り返しハニカムの見掛け容積1Lあたり150gのアルミナをコーティングした。該アルミナコートハニカムに触媒活性成分担持しハニカム状吸着触媒を得た。例えば、硝酸セリウム(硝酸Ce)溶液を含浸し乾燥後600℃で1時間焼成した。続いて硝酸ナトリウム(硝酸Na)溶液とチタニアゾル溶液と硝酸マグネシウム(硝酸Mg)溶液の混合溶液を含浸し、同様に乾燥、焼成した。さらにジニトジアンミンPt硝酸溶液と硝酸ロジウム(硝酸Rh)溶液の混合溶液に含浸し、乾燥後450℃で1時間焼成した。最後に硝酸Mg溶液を含浸し450℃で1時間焼成した。以上によりアルミナ(A₁O₃)にCe, Mg, Na, Ti, Rh, Ptを担持したハニカム状吸着触媒、2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18Na, 4Ti, 2Mg)-27Ce/A₁O₃を得た。ここで、/A₁O₃は活性成分がA₁O₃上に担持されたことを示し、元素記号前の数値はハニカム見掛け容積1L当たりに担持した表示金属成分の重量(g)である。表記順序は担持順序を示しており、A₁O₃に近く表記される成分から離れる成分の順で担持し、()で括られた成分は同時に担持した。ちなみに各活性成分の担持量は含浸溶液中の活性成分濃度を変化させることにより変えることができる。

【0049】吸着触媒N-K9を以下の方法で調製し

た。

【0050】吸着触媒N-N9調製における硝酸Na溶液に代わり硝酸カリウム(硝酸K)溶液を用い、その他は吸着触媒N-N9同様の方法でN-K9 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-(18K, 4Ti, 2Mg)-27Ce/A₁O₃を得た。また同様の方法で比較触媒N-R2 2Mg-(0.2Rh, 2.7Pt)-27Ce/A₁O₃を得た。

【0051】《性能評価法》上記方法で得た吸着触媒を700℃で5時間酸化雰囲気で熱処理した後、以下の方法で特性を評価した。

【0052】排気量1.8Lのリーンバーン仕様ガソリンエンジンを搭載した乗用車に本発明の方法により調製した容積1.7Lのハニカム状吸着触媒を搭載しNO_x浄化特性を評価した。

【0053】《吸着触媒の特性》吸着触媒N-N9を搭載し、A/F=13.3のリッチ運転30秒間とA/F=22のリーン運転約20分間(NO_x浄化率が約40%まで低下するまでの時間)を交互に繰り返し図2のNO_x浄化率経時特性を得た。同図から本吸着触媒によりリーン運転期間中のNO_xが浄化されることが伺える。リーン運転中NO_x浄化率は徐々に低下し初期に100%あつた浄化率は経過時間とともに約40%となる。しかしこの低下した浄化率は30秒間のリッチ運転や機関の膨張行程または排気行程中のシリンダ内燃料噴射で100%にまで回復する。再びリーン運転を行うとNO_x浄化能は回復して前述のNO_x浄化率の低下を繰り返す。リーン運転とリッチ運転を複数回繰り返した場合、リーン運転中のNO_x浄化率の低下の速度は触媒温度、硫黄被毒量、車の走行距離、触媒入口のNO_x濃度、排ガス量により変化する。したがって、それらの運転状態に応じてNO_x浄化率を精度よく推定することが重要である。

【0054】車速を約40km/h一定(排ガスの空間速度(SV)約20,000/h一定)とし点火時期を変化させて排ガス中のNO_x濃度を変え、NO_x濃度とリーン排ガス中のNO_x浄化率の関係を求めて図3を得た。NO_x浄化率は経時に低下するがNO_x濃度が低いほど低下速度は小さい。また、吸着量が飽和したと考えられる経過時間後もNO_x浄化率は22~25%に維持されており、NO_xがある程度直接N₂に還元されていることがわかる。NO_x浄化率50%及び30%に至るまでに捕捉されたNO_x量を同図から求めると表1となる。

【0055】

【表1】

表 1

入口排ガス中 NO _x 濃度(ppm)	浄化率50%になるまでに浄化したNO _x 量(mol)	浄化率30%になるまでに浄化したNO _x 量(mol)
約50 ppm	0.030	0.041
約120 ppm	0.031	0.047
約230 ppm	0.030	0.045
約450 ppm	0.030	0.042
約550 ppm	0.026	0.038

【0056】NO_x捕捉量はNO_x濃度に依らずほぼ一定である。吸着量が吸着質の濃度(圧力)に寄らないのは化学吸着の特徴である。

【0057】供試吸着触媒中でNO_x吸着様としてとて先ず考えられるのはPt粒子である。露出Pt量を評価する手段として多用されるCO吸着量評価を行ったところCO吸着量(at 100°C)は 4.5×10^{-4} molであった。この値は上記NO_x吸着量の約1/100でありPtがNO_x吸着様の主役でないことは明らかである。

【0058】一方、本吸着触媒のコーディエライトごと測定したBET比表面積(窒素吸着で測定)は約2.5m²/gでハニカム1.7L当たり28,050m²であった。また、本発明の吸着触媒のNaの化学構造について検討したところ、鉱酸にCO₂ガスを発生して溶解すること及び鉱酸による中和滴定曲線における変曲点の値から判断して主にNa₂CO₃として存在すると判断できた。仮に全ての表面がNa₂CO₃で占められているとすると表面には0.275molのNa₂CO₃が露出していることになる(Na₂CO₃の比重が2.533g/m³であることからNa₂CO₃1分子の体積が求まる(Na₂CO₃を立方体と仮定してその1面の面積を求めこれを表面Na₂CO₃の占有面積とした))。前出の反応式に従えば0.275molのNa₂CO₃は0.55molのNO₂を吸着する能力がある。しかし、実際に本発明の吸着触媒が除去したNO_x量はその1/10以下の0.04molのオーダーである。この相違はBET法が物理表面積を評価するものでAl₂O₃等のNa₂CO₃以外の表面積も評価していることによる。以上の評価は、吸着NO_x量はNa₂CO₃バルクのNO_x捕捉能よりはるかに少なく、少なくともNO_xがNa₂CO₃表面か表面近傍の限られた領域で捕捉されていることを示している。

【0059】図4は、リーン運転からストイキ運転に切替えた直後のNO_x浄化率を示す。本吸着触媒では、ストイキ運転への切替え直後から90%以上のNO_x浄化率が得られることが分かる。

【0060】図5、図6に、リーンからストイキあるいはリッチへの切替え前後におけるNO_x浄化特性を示した。図5は吸着触媒N-N9の入口と出口のNO_x濃度

を示したもので、図(a)はA/F=2.2のリーンからA/F=14.2のリッチへ空燃比を切替えた場合である。リッチ切替え直後の再生の開始時点においてはA/F=14.2の排ガスNO_x濃度が高いためリッチ運転の入口NO_x濃度が大きく増加し、これに伴い過渡的に出口NO_x濃度は増加するが、常時出口NO_x濃度は入口NO_x濃度を大きく下回る。再生は速やかに進み短時間で出口NO_x濃度は0近傍に到達する。図(b)はA/F=2.2のリーンからA/F=14.2のリッチへ空燃比を切替えた場合であるが、図(a)と同様に、常時出口NO_x濃度は入口NO_x濃度を大きく下回り、且つ、より短時間で出口NO_x濃度は0近傍に到達する。

【0061】以上から明らかであるが、再生条件としてのA/F値は再生に要する時間に影響する。再生に適したA/F値、時間、さらには還元剤量は、吸着触媒の組成、形状、温度、SV値、還元剤の種類、排気流路の形状や長さの影響を受ける。従って、再生条件はこれらを考慮して総合的に決められるものである。

【0062】図6は吸着触媒N-K9の入口と出口のNO_x濃度を示したもので、図(a)はA/F=2.2のリーンからA/F=14.2のリッチへ空燃比を切替えた場合、図(b)はA/F=2.2のリーンからA/F=14.2のリッチへ空燃比を切替えた場合であるが、上述の吸着触媒N-N9の場合と同様に常時出口NO_x濃度は入口NO_x濃度を大きく下回り、且つ、短時間で吸着触媒の再生が進んでいる。

【0063】【排気浄化制御装置】図1は本発明のNO_x吸着触媒の理論空燃比モード運転時の空燃比制御機能を有する排気浄化装置の一例である。排気温度、該吸着触媒の温度、車速、内燃機関の回転数、該機関の負荷、吸入空気量のいずれかひとつ以上の状態量が理論空燃比/リーンモード判定手段に入力される。理論空燃比モード運転時の場合はNO_x吸着触媒の上流か下流に設けられた酸素センサまたは空燃比センサ信号による目標空気過剰率 $\lambda = 0.98$ になるようなフィードバック制御が行われる。理論空燃比より若干濃い値(空気過剰率 $\lambda = 0.97$ から1の範囲)に制御することにより、過渡運転時のスパイク状に発生したNO_xがNO_x触媒により効率よく吸着、還元されるため、NO_x排出量が著しく低減

される。このフィードバック制御に関して以下の制御技術を採用することにより、さらにNO_x浄化率を高めることができる。

【0064】(a) フィードバックの空燃比目標値を所定の変動幅、所定の周波数で $\lambda = 0.98$ を中心にして故意に変動させる。

【0065】(b) NO_x吸着触媒の上流と下流の両方に空燃比を検出する排気センサを設置し、下流の排気センサ信号に応じて平均空燃比が目標空燃比（空気過剰率 $\lambda = 0.98$ ）になるように上流の排気センサによるフィードバック制御の目標値を変化させる。

【0066】リーンモード運転時はNO_x吸着触媒の上流か下流に設けられた酸素センサまたは空燃比センサ信号による目標空気過剰率 $\lambda = 2.7$ になるようなフィードバック制御が行われる。しかし、NO_x吸着量が所定値以上になったらNO_xの還元処理を実施する。NO_x吸着触媒に吸着されたNO_xの還元処理は該触媒に流入する排ガス中の未燃炭化水素濃度を増加させることで行い、具体的には空燃比を理論空燃比より濃くしたり（燃料噴射量を増加する）、筒内噴射の場合は機関の膨張行程や排気行程中に追加噴射することにより、未燃炭化水素濃度を増加させる。この増加により、NO_x吸着触媒に吸着されたNO_xは未燃炭化水素で還元され、無害化される。未燃炭化水素濃度を増加させた時にエンジンの出力トルクまた車の駆動輪の最終駆動トルクに変動が生じないように点火時期、吸入空気量、排ガスの一部を内燃機関の吸気に混ぜる量（EGR率）、燃料噴射量、燃料噴射タイミング、内燃機関の出力をアシストする電動モータ、該機関に設けられた発電機の負荷、該機関出力側のブレーキングのいずれか1つ以上の手段で調整する。

【0067】図7はこれを実現するための内燃機関のエンジン制御システム図である。

【0068】本発明の装置は、リーンバーン可能なエンジン99、エアフローセンサー2、電子制御スロットルバルブ3等を擁する吸気系、酸素濃度センサー(or A/Fセンサー)19、排気温度センサー17、NO_x吸着触媒18等を擁する排気系及び制御ユニット(ECU)等から構成される。ECUは入出力インターフェイスとしてのI/O・LSI、演算処理装置MPU、多数の制御プログラムを記憶させた記憶装置RAMおよびROM、タイマーカウンター等より構成される。このECUには本発明である以下の処理をする制御プログラムが格納されており、各種のセンサー信号に基づいて、理論空燃比/リーンモード運転判定部、理論空燃比フィードバック制御部、リーン空燃比フィードバック制御部、NO_x還元処理を実施する。NO_x吸着触媒の温度、車の走行距離、空燃比、ストイキ（理論空燃比）またはリッチ運転からリーン運転に変化した時からのリーン運転経過時間、内燃機関の回転数、該機関の負荷、吸入空気量の

いずれかひとつ以上の状態量が理論空燃比/リーンモード運転判定部に入力される。この判定結果に応じて理論空燃比/リーンモードの空燃比フィードバック制御を排気センサ19に基づいて行う。NO_x吸着触媒に吸着されたNO_xの還元処理は該触媒に流入する排ガス中の未燃炭化水素濃度を増加させることで行い、具体的には空燃比を理論空燃比より濃くしたり（燃料噴射量を増加する）、筒内噴射の場合は機関の膨張行程や排気行程中に追加噴射することにより、未燃炭化水素濃度を増加させる。この増加により、NO_x吸着触媒に吸着されたNO_xは未燃炭化水素で還元され、無害化される。未燃炭化水素濃度を増加させた時にエンジンの出力トルクまた車の駆動輪の最終駆動トルクに変動が生じないように点火時期、吸入空気量、排ガスの一部を内燃機関の吸気に混ぜる量（EGR率、EGRバルブ31）、燃料噴射量インジェクター5、燃料噴射タイミング、内燃機関の出力をアシストする電動モータ、該機関に設けられた発電機の負荷、該機関出力側のブレーキングのいずれか1つ以上の手段で調整する。

【0069】以上の排気浄化制御装置は、以下のように機能する。エンジンへの吸入空気はエアクリーナー1により濾過された後エアフローセンサー2により計量され、電子制御スロットルバルブ3を経て、さらにインジェクター5から燃料噴射を受け、混合気としてエンジン99に供給される。エアフローセンサー信号その他のセンサー信号はECU(Engine Control Unit)へ入力される。

【0070】ECUでは後述の方法によって内燃機関の運転状態及びNO_x吸着触媒の状態を評価して運転空燃比を決定し、インジェクター5の噴射時間等を制御して混合気の燃料濃度を所定値に設定する。インジェクター5は図7のエンジンの吸気ポート位置の代わりにディーゼルのようにシリンダ内噴射ができるように取付けてよい。また、噴射燃料一定で電子制御スロットルバルブ3の開度調整（スロットルアクチュエータ31）で吸入空気量を減らして混合気の燃料濃度を所定値に設定してもよい。シリンダーに吸入された混合気はECU25からの信号で制御される点火プラグ6により着火され燃焼する。燃焼排ガスは排気浄化系に導かれる。排気浄化系にはNO_x吸着触媒が設けられ、ストイキ運転時にはその三元触媒機能により排ガス中のNO_x、HC、COを浄化し、また、リーン運転時にはNO_x吸着能によりNO_xを浄化すると同時に併せ持つ燃焼機能により、HC、COを浄化する。さらに、ECUの判定及び制御信号により、リーン運転時にはNO_x吸着触媒のNO_x吸着量により、空燃比をリッチ側にシフトしたり、膨張行程や排気行程にシリンダ内噴射して、吸着触媒のNO_x吸着能を回復させる。以上の操作により、本装置では、リーン運転、ストイキ（含むリッチ）運転の全てのエンジン燃焼条件下における排ガスを効果的に浄化する。

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、理論空燃比モード運転時、理論空燃比より若干濃い値（空気過剰率 $\lambda = 0.97$ から1の範囲）に制御することにより、過渡運転時のスパイク状に発生したNO_xがNO_x触媒により効率よく吸着、還元されるため、NO_x排出量が著しく低減される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の代表的な実施態様を示す本発明の方法による排ガス浄化装置の構成図。

【図2】本発明の方法によりリッチ運転とリーン運転を交互に繰り返したときのNO_x浄化率の経時特性を示す図。

【図3】排気中のNO_x濃度とNO_x浄化率の関係を示す図。

【図4】ストイキ排ガス中のNO_x浄化率を示す図。

【図5】リッチ（ストイキ）運転からリーン運転に切替

えたときの吸着触媒入口NO_x濃度と出口NO_x濃度の関係を示す図。

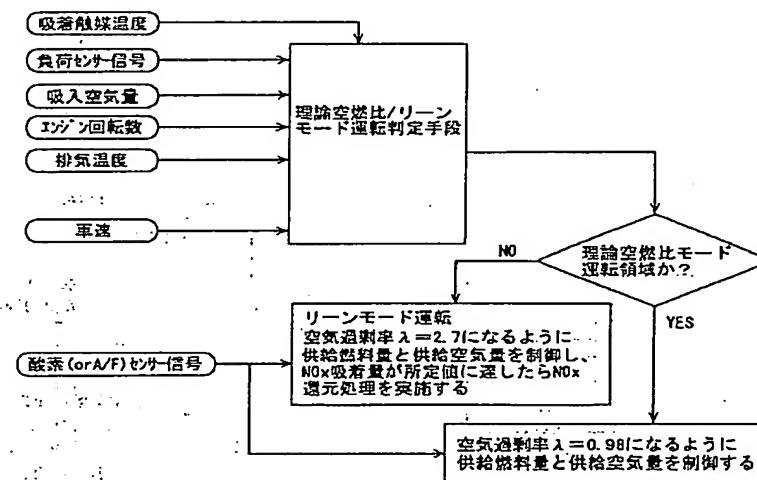
【図6】リッチ（ストイキ）運転からリーン運転に切替えたときの吸着触媒入口NO_x濃度と出口NO_x濃度の関係を示す図。

【図7】エンジン制御システムを示す図。

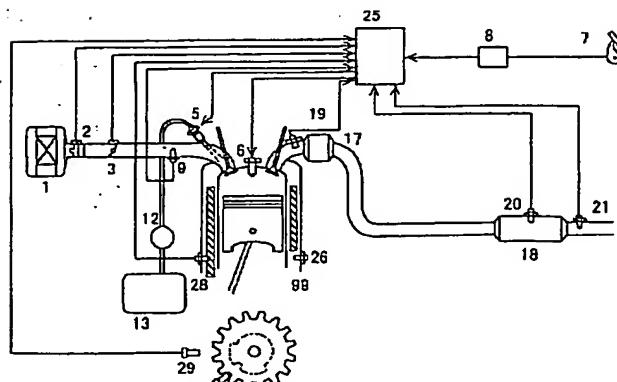
【符号の説明】

1…エアクリーナ、2…エアフローセンサー、3…スロットルバルブ、5…インジェクタ、6…点火プラグ、7…アクセルペダル、8…負荷センサー、9…吸気温度センサー、12…燃料ポンプ、13…燃料タンク、17…マニホールド触媒、18…吸着触媒、19…排気センサー、20…吸着触媒温度センサー、25…ECU、27…EGRバルブ、28…水温センサー、29…クランク角センサー、31…スロットルアクチュエーター、99…エンジン。

【図1】

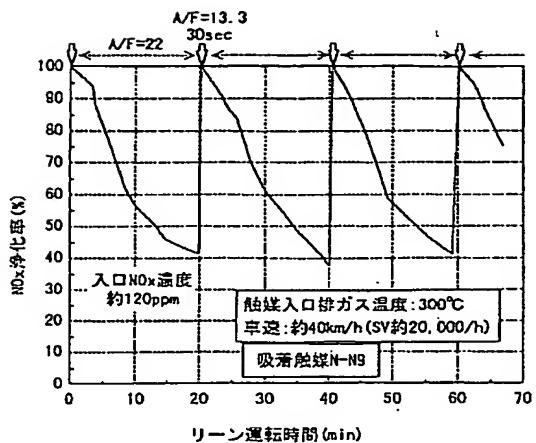


【図7】



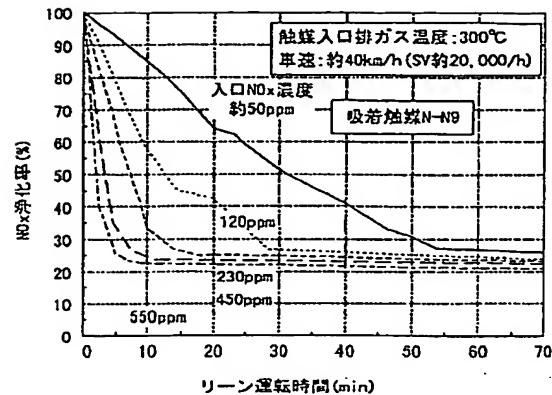
【図2】

図2



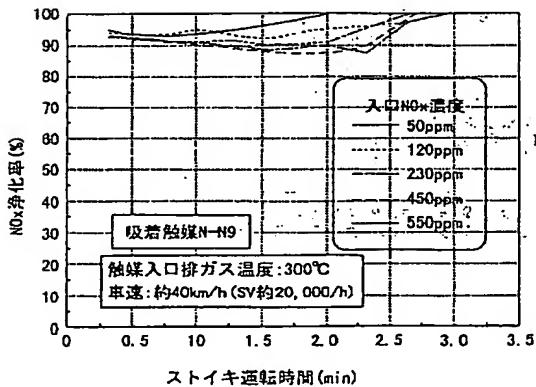
【図3】

図3



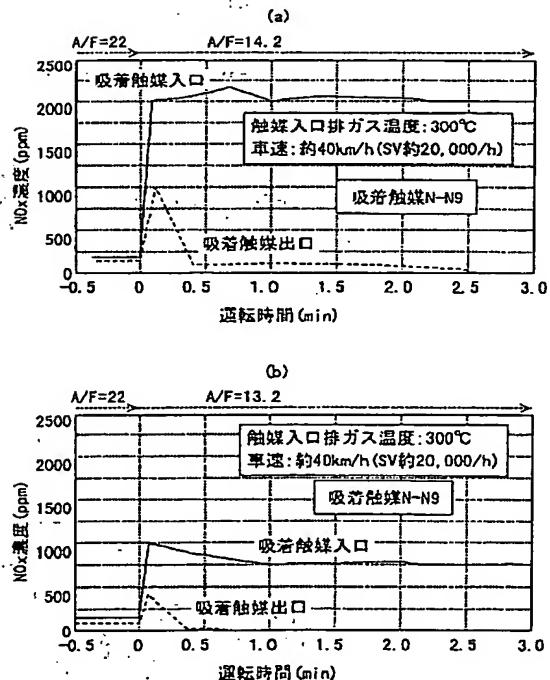
【図4】

図4



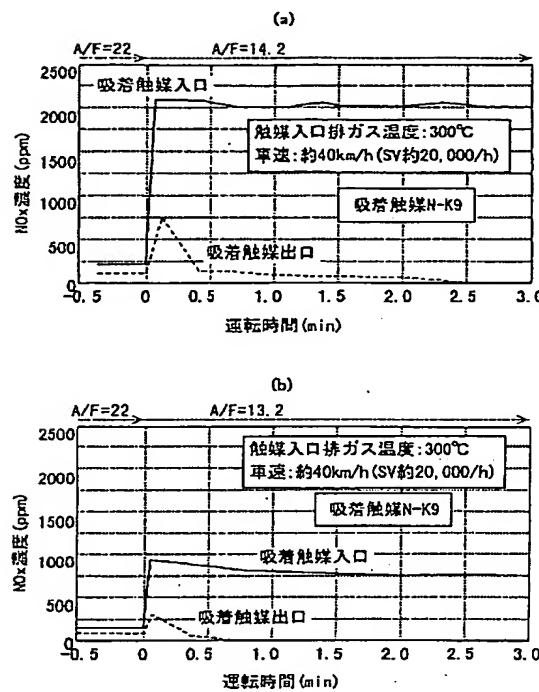
【図5】

図5



【図6】

図 6



フロントページの続き

F ターム(参考) 3G091 AA02 AA11 AA12 AA13 AA14
AA17 AA18 AA23 AA24 AB06
AB09 BA01 BA11 BA14 BA15
BA19 BA33 BA39 CA13 CA17
CA18 CA19 CB02 CB03 CB05
CB06 CB07 CB08 DA01 DA02
DA03 DA05 DB06 DB10 DB13
DC01 EA01 EA03 EA04 EA05
EA06 EA07 EA16 EA17 EA18
EA30 EA31 EA33 EA34 EA39
FA17 FA18 FA19 FB10 FB11
FB12 FC02 FC04 GA01 GA03
GA06 GB01W GB01X GB02W
GB03W GB04W GB05W GB06W
GB07W GB10W GB10X GB16X
GB17X HA08 HA18 HA36
HA37 HA39 HB03 HB05 HB08
HB09
3G301 HA01 HA02 HA04 HA06 HA07
HA13 HA14 HA15 HA18 JA15
JA25 JA26 JA33 JB09 KA11
KA12 KA16 LA03 LB02 LB04
MA01 MA11 MA18 MA26 NA06
NA07 NA08 NA09 ND01 NE01
NE06 NE11 NE12 NE13 NE14
NE15 PA01A PA01B PA07A
PA07B PD02A PD02B PD11A
PD11B PD12A PD12B PE01A
PE01B PE03A PE03B PE08A
PE08B PF01A PF01B PF03A
PF03B PF12A PF12B